

Procédé de préparation de polymères phosphorés.

Société dite : ARMSTRONG CORK COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 11 septembre 1961, à 16^h 10^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 18 juin 1962.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 30 de 1962.)

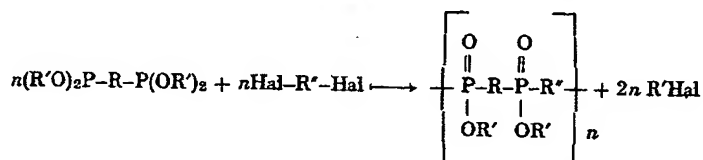
(Demande de brevet déposée en République Fédérale Allemande le 14 septembre 1960, sous le n° A 35.569, au nom de la demanderesse.)

La présente invention se rapporte à des perfectionnements relatifs à la préparation de polymères phosphorés.

On a déjà proposé différents procédés de préparation de polymères phosphorés par polymérisation de composés phosphorés organiques insaturés. Dans ces polymères, le phosphore est contenu dans des chaînes latérales et la chaîne principale est une chaîne hydrocarbonée. La présente invention vise,

par contre, la préparation de polymères qui contiennent du phosphore dans la chaîne principale, ce phosphore étant relié aux radicaux hydrocarbonés de cette chaîne exclusivement par des liaisons P-C.

Les polymères de l'invention peuvent être préparés par réaction d'esters d'acides diphosphoneux avec des composés organiques dihalogénés, conformément au schéma ci-après :



dans lequel R et R'' sont des radicaux organiques bivalents et R' un radical organique monovalent.

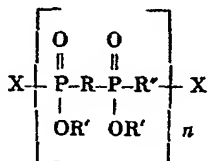
Les esters d'acides diphosphoneux qui conviennent à cet effet sont des composés du type $(R'O)_2P-R-P(OR')_2$, dans lesquels au moins un groupe R' sur chaque atome de phosphore est un groupe alcoyle. Le radical bivalent R peut être un radical hydrocarboné aliphatique, aromatique, ou arylaliphatique. Des exemples de tels composés qui conviennent sont le tétraméthylène-diphosphonite de tétraéthyle, le pentaméthylène diphosphonite de tétraéthyle, l'hexaméthylène diphosphonite de tétraéthyle, l'hexaméthylène diphosphonite de P,P'-diéthyle et de P,P'-diphényle, l'éthylène diphosphonite de tétraéthyle, le p-phénylène-diphosphonite de tétraéthyle, et l'hexaméthylène diphosphonite de tétrabutyle. Ces composés peuvent être préparés, par exemple, par réaction des halogénures organiques dimagnésiens correspondants avec des halogénophosphites de dialcoyle.

Comme composés dihalogénés, on peut utiliser des composés halogénés dont les atomes d'halogènes

sont fixés sur des radicaux hydrocarbonés aliphatiques, de préférence ceux dont les atomes d'halogènes sont fixés sur des atomes de carbone primaires. Des exemples de tels composés sont : le 1,4-dichlorobutane, le 1,6-dichlorohexane, le 1,2-dibromométhane, le 1,4-dibromobutane, l'éther β - β' -dichlorodiéthylique la β - β' -dichlorodiéthylsulfone et le bichlorure de p-xylène.

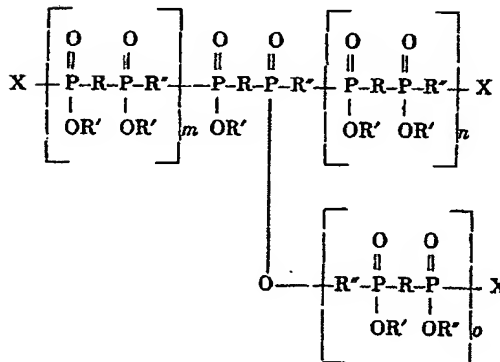
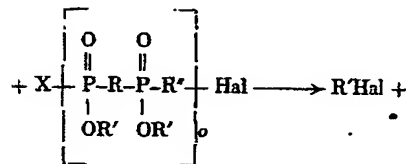
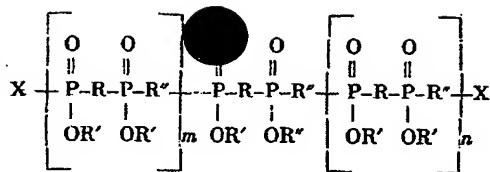
Si l'on désire obtenir des produits linéaires, on mélange l'ester d'acide diphosphoneux avec le composé dihalogéné dans le rapport molaire 1 : 1 et on chauffe à l'abri de l'oxygène jusqu'à ce que l'halogénure d'alcoyle commence à se dégager. Dans certains cas, la réaction démarre très vigoureusement. A cet égard, il est recommandable d'effectuer la réaction dans un solvant inerte, par exemple le toluène, le xylène, l'éther dibutylique ou le nitrobenzène, ce qui permet d'éliminer plus facilement la chaleur de réaction. La réaction démarre, en général, à environ 100 à 140 °C. Pour la terminer, on porte la température à environ 150-180 °C, vers la fin de la réaction, en chassant

Les produits obtenus de cette manière sont des huiles visqueuses, des masses molles ou des résines à bas point de fusion, selon la constitution des produits de départ. Leur structure chimique correspond à la formule :



On peut limiter la longueur de chaîne des produits obtenus par utilisation d'un excès de l'un des composants à la place du rapport molaire 1 : 1. De cette manière, on peut soit préparer des produits possédant principalement des groupes terminaux halogénés, soit préparer des produits possédant principalement des groupes terminaux organophosphorés.

Les polymères linéaires peuvent être réticulés, par suite de la présence des groupes esters phosphiniques, en vue de former des élastomères insolubles. Cette réticulation peut être effectuée, par exemple, par chauffage avec des oxydes métalliques, des diamines, des diphenols, des hydrocarbures dihalogénés ou des composés difonctionnels similaires. Cependant, la réticulation peut être effectuée à des températures plus élevées, même sans addition d'agent réticulant, si les produits non réticulés contiennent encore suffisamment de groupes halogénés terminaux. Dans ces cas, les groupes halogénés terminaux réagissent avec les groupes phosphonates internes conformément au schéma suivant :



Si l'atome d'halogène du groupe terminal est placé dans une longue chaîne aliphatique (de condensation supérieure à C_2), la réaction de réticulation ne se produit qu'à des températures supérieures à 220 °C et procède très lentement. Si l'atome d'halogène est en position α d'un noyau benzénique (position benzyle), la réticulation peut déjà se produire à 160-190 °C. Lorsqu'il s'agit de groupes terminaux halogénés de carbonyle, la réticulation se produit déjà à température ambiante, ou sous léger chauffage, de sorte que lorsqu'on utilise pour la polycondensation des chlorures de dicarbonyle, on ne peut pas obtenir de polymères linéaires. En outre, la vitesse de la réaction de réticulation dépend de la nature de l'halogène et augmente dans l'ordre $Cl < Br < I$. Le degré de réticulation dépend finalement du nombre de groupes halogénés terminaux présents. En choisissant des composés de départ appropriés, il est possible d'obtenir des produits qui, lors d'un chauffage ultérieur, peuvent être facilement réticulés, ou réticulés avec difficulté. On peut provoquer une stabilisation des polycondensats linéaires vis-à-vis de la réticulation thermique, de manière analogue, en excluant complètement les groupes halogénés terminaux. Ceci peut être atteint soit par une polycon-

densation aussi complète que possible, soit par réaction ultérieure des polycondensats halogénés avec des composés qui réagissent avec l'halogène, par exemple des esters d'acides phosphoreux.

Les produits réticulés sont des masses élastiques ou des résines solides, qui deviennent élastiques à la chaleur. Ils sont insolubles dans tous les solvants et ne deviennent pas liquides au chauffage. Par ébullition avec des acides ou des alcalis, on peut retransformer les produits réticulés en acides polyphosphiniques linéaires, qui sont identiques aux produits d'hydrolyse des produits non réticulés.

Selon leur degré de condensation physique, les polycondensats linéaires peuvent être utilisés comme huiles hydrauliques, comme lubrifiants, ou comme additifs de lubrifiants, ainsi que comme agents d'imprégnation ignifugeants. Les produits réticulés peuvent être utilisés pour la préparation de plastiques élastiques. Les produits d'hydrolyse des polycondensats peuvent être utilisés comme échangeurs d'ions, comme agents complexants (agents chélatants ou séquestrants) et comme agents épaississants.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois la limiter.

Exemple 1. — On chauffe 97,8 g d'hexaméthylène diphosphonite de tétraéthyle au point d'ébullition pendant 4 heures, en présence de 52,5 g de dichlorure de p-xylylène, dans 100 ml de xylène. L'extrémité supérieure du condenseur à reflux est reliée à un piège refroidi à -70°C , dans lequel on recueille, à la fin de la réaction, 36,2 g de chlorure d'éthyle (94,4 % de la quantité théorique). On distille sous vide le xylène à une température de bain de 110 à 120°C . Le produit obtenu est visqueux lorsqu'il est chaud et se solidifie à température ambiante sous forme d'une masse incolore, solide, molle, légèrement collante, qui est soluble à chaud dans la plupart des solvants organiques. La substance contient 16,15 % de phosphore et 0,6 % de chlore. La viscosité réduite (mesurée dans un mélange benzène/tétrachloréthane 1 : 1 à 25°C) est de 0,22.

Le chauffage de cette substance pendant 3 heures à $180-200^{\circ}\text{C}$ donne un produit à viscosité élastique à chaud, dur à froid, qui se montre insoluble dans tous les solvants. On obtient des produits possédant les mêmes propriétés à partir de la substance polymère non réticulée par chauffage d'une heure à $160-170^{\circ}\text{C}$ avec 1 % d'oxyde de magnésium, ou par chauffage de 2 heures à $170-180^{\circ}\text{C}$ avec 1,5 % d'hexaméthylène diamine.

Dans une autre préparation, on chauffe le produit obtenu, après distillation du xylène, pendant encore 5 heures à $160-170^{\circ}\text{C}$. Après ce traitement, la viscosité réduite passe de 0,21 à 0,39 et la teneur en chlore s'abaisse de 0,5 à 0,1 %. Ce produit

ne peut être réticulé qu'à des températures supérieures à 200°C .

Dans une troisième préparation, on chauffe le produit obtenu après distillation du xylène pendant 1 heure à 140°C avec 10 % de son poids de phosphite de triéthyle. Le produit restant après distillation du phosphite de triéthyle en excès, produit similaire par ailleurs aux substances qui n'ont pas subi de traitement ultérieur, se montre résistant à un chauffage à une température allant jusqu'à 250°C , c'est-à-dire qu'il ne se produit pas de réticulation à cette occasion. Le produit peut être réticulé par chauffage avec 1 à 2 % d'oxyde de magnésium, d'hexaméthylène diamine, ou de dichlorure de p-xylylène.

Exemple 2. — On chauffe 65,2 g d'hexaméthylène diphosphonite de tétraéthyle avec 25,4 g de 1,4-dichlorobutane, sans solvant, pendant 5 heures à $150-165^{\circ}\text{C}$, puis pendant encore 2 heures à $180-190^{\circ}\text{C}$, en recueillant 23,6 g de chlorure d'éthyle (86 % du rendement théorique) dans un piège refroidi. Le produit obtenu est une huile incolore, fortement visqueuse, qui se dissout dans la plupart des solvants organiques. Elle contient 19,2 % de phosphore et 0,9 % de chlore. Dans le mélange benzène/tétrachloréthane, la substance présente une viscosité réduite de 0,12.

On chauffe un échantillon de ce produit pendant 3 heures à 250°C ; il n'est alors plus soluble dans le benzène, ni l'éther éthylique. Cependant, il est encore soluble dans le tétrahydrofurane, le dioxane, et le tétrachloréthane. La teneur en chlore s'est abaissée à 0,5 %. Ceci prouve qu'il s'est déjà produit une légère réticulation.

Exemple 3. — On chauffe 20 g d'hexaméthylène diphosphonite de tétraéthyle avec 11,5 g de bromure d'éthylène pendant 4 heures au reflux (130 à 145°C); 40 % de la quantité théorique de bromure d'éthylène s'élimine. On chauffe ensuite le mélange de réaction pendant 1,5 heure à $160-170^{\circ}\text{C}$, sous une pression de 15 mm/Hg; il ne distille que de faibles quantités de bromure d'éthylène. Le produit obtenu de cette manière est une huile incolore et visqueuse, qui se dissout dans tous les solvants usuels. Elle contient 0,4 % de brome et 19,9 % de phosphore. Si on maintient un échantillon de cette substance dans la flamme d'un brûleur à gaz, il se décompose en se boursoufflant et ne brûle que très peu de temps avant carbonisation complète, avec une flamme faible qui s'éteint immédiatement lorsqu'on retire le produit de la flamme du brûleur.

Si, dans cet exemple, on remplace l'ester éthylique par 16,5 g de l'ester méthylique de l'acide hexaméthylène diphosphoneux, on obtient un produit similaire (à 22,5 % de P), qui brûle encore plus difficilement que le produit précédent.

Exemple 4. — On chauffe 15,4 g d'hexaméthylène diphosphonite de tétraéthyle, pendant 10 heures

à 140-160 °C, avec 6,76 g d'éther β , β' -dichloro-diéthylique, 65 % de la quantité théorique de chlorure d'éthyle se dégageant dans la réaction. Le produit obtenu contient 6,5 % de chlore. On chauffe la substance pendant encore 2 heures à 180 °C, ce qui fait tomber la teneur en chlore à 0,9 %. Le produit obtenu de cette manière est une huile incolore, très visqueuse, soluble dans la plupart des solvants organiques.

Exemple 5. — On chauffe 15,6 g de pentaméthylène diphosphonite de tétraéthyle pendant 4 heures, au reflux, avec 3,75 g de dichlorure de p-xylylène, dans 25 ml de xylène; il distille 92 % de la quantité théorique de chlorure d'éthyle. Le produit se sépare de la solution dans le xylène à l'état de masse semi-solide par addition de 30 ml d'éther de pétrole. La substance, séchée sous vide à 130 °C, contient 0,5 % de chlore et présente une viscosité réduite de 0,25 dans le mélange benzène/tétrachloréthane. Dans son comportement au chauffage, avec ou sans agent réticulant, la substance est similaire au produit décrit dans l'exemple 1, c'est-à-dire qu'elle peut être réticulée relativement facilement.

On obtient un produit similaire si, à la place du pentaméthylène diphosphonite, on utilise 14,9 g de tétraméthylène diphosphonite de tétraéthyle.

Exemple 6. — On chauffe 9,7 g d'hexaméthylène diphosphonite de P,P'-diéthyle et de P,P'-diphényle et 4,03 g de dichlorure de p-xylylène, pendant 12 heures, dans le xylène bouillant; on obtient 2,5 g de chlorure d'éthyle comme distillat. Le produit obtenu après élimination du xylène est une masse incolore, visqueuse, soluble dans le benzène ou l'acétone. En dépit du fait qu'elle contient 0,9 % de Cl, il ne se produit pas de réticulation par chauffage de 5 heures à 200-220 °C, car les groupes phosphonites sont bloqués par le radical phényle.

Bien entendu, l'invention n'est pas limitée aux

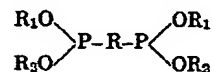
modes de mise en œuvre décrits qui n'ont été donnés qu'à titre d'exemples.

RÉSUMÉ

L'invention a pour objets :

1. Un procédé de préparation de polycondensats phosphorés linéaires ou réticulés, remarquable notamment par les caractéristiques suivantes considérées séparément ou en combinaisons :

1° On fait réagir des diphosphonites de formule générale :



avec des composés dihalogénés de formule générale :



dans un rapport molaire de 1 : 0,9 à 1 : 1,1, par chauffage à des températures comprises entre 100 et 200 °C et en distillant l'halogénure d'alcyle produit dans la réaction, R étant un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique bivalent, R₁ un groupe alcoyle, R₂ un groupe alcoyle ou aryle et R' un radical hydrocarboné aliphatique ou aromatique bivalent;

2° On effectue la réaction dans un solvant inerte, de préférence du type hydrocarbure;

3° On transforme les produits obtenus en produits réticulés et insolubles, par chauffage à des températures de 150 à 250 °C, avec ou sans addition de 0,1 à 5 % de substances provoquant la réticulation.

II. Les polycondensats obtenus au moyen du procédé précité.

Société dite :

ARMSTRONG CORK COMPANY

Par procuration :

Cabinet LAVOIX